

B掺杂对 $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ 合金的结构及磁性的影响*

孙乃坤 杜胜杰 郭杰

(沈阳理工大学理学院 沈阳 110159)

摘要 用电弧熔炼法制备 $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ 及 $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ 母合金锭,将其均匀化退火后用球磨法制备 $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ 纳米晶合金粉末,研究了B掺杂对 $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ 块体合金和球磨对 $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ 纳米粉末的相结构和磁性的影响。结果表明,B掺杂后合金的 ThMn_{12} 相结构不变,居里温度由270℃提高到334℃;合金成分不均匀导致热磁曲线出现两个相变点。 $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ 合金经球磨处理0.5 h后Mo大量析出,1:12相明显减少;随着球磨时间的增加 $\alpha\text{-Fe}$ 析出并形成非磁性的 Mo_2FeB_2 相,使内禀矫顽力明显减小,且其饱和磁化强度随着球磨时间的增加呈现先增大后减小的趋势。球磨0.5 h的纳米合金粉末永磁性能最佳: $M_s=55\text{Am}^2/\text{kg}$, $H_c=0.2\text{T}$ 。

关键词 金属材料,球磨处理,相结构,永磁性能,居里温度

分类号 TM271

文章编号 1005-3093(2015)01-0055-05

Effect of B-doping on Microstructure and Magnetic Properties of $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ Alloy

SUN Naikun** DU Shengjie GUO Jie

(School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

*Supported by Liaoning Provincial Natural Science Foundation No. 2013020105 and Shenyang Science and Technology Foundation No. F13-316-1-39.

Manuscript received May 7, 2014; in revised form September 16, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (024)24681253, E-mail: naikunsun@163.com

ABSTRACT Ingots of $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ and $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ alloys were made by arc-melting method and followed by annealing treatment, with which nanocrystalline powders of the alloys were prepared by milling. While the effect of B-doping and ball milling on the phase composition and magnetic properties of the bulk and the nanocrystalline particles of $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ alloy was investigated. It has been found that B-doping did not alter the crystallographic structure of the phase ThMn_{12} in the alloy, but remarkably increased its Curie temperature from 270 °C to 334 °C. Due to the inhomogeneity of alloy compositions, correspondingly, in its thermal magnetic curve there exist two abrupt changes related with phase transformation. The post ball milling process could induce the occurrence of precipitates of Mo and $\alpha\text{-Fe}$, which in turn reduce the amount of the ThMn_{12} phase and promote the formation an non magnetic phase of Mo_2FeB_2 . As a result, with the progress of ball milling process the intrinsic coercive force decreased and the saturation magnetization increased first and then decreased of the $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ powders. However, the nanocrystalline particles of $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ alloy milled for 0.5h exhibit optimal magnetic properties: $H_c=2.2\text{kOe}$ and $M_s=4.3\text{kGs}$.

KEY WORDS metallic materials, ball milling, phase structure, permanent magnetic properties, Curie temperature

稀土元素与Fe及Ti, V, Mo等过渡元素可形成稳定的 ThMn_{12} 型稀土化合物 $\text{R}(\text{Fe}, \text{T})_{12}$ ^[1],这种稀土-铁金属间化合物成为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 之后又一种性能优良

的永磁材料^[2-4]。其中 $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 具有最佳性能,最大磁能积 $(\text{BH})_{\text{max}}=268\text{kJ}/\text{m}^3$, $\text{Br}=1.16\text{T}$, $T_c=312^\circ\text{C}$,有望成为实用的永磁材料^[5]。 $\text{RFe}_{10}\text{Mo}_2$ 化合物在低温易发生自旋再取向^[6],其中 $\text{SmFe}_{12-x}\text{Mo}_x$ 因具有高磁各向异性而引起广泛关注^[7]。该化合物的晶体结构为 ThMn_{12} 型对称结构,空间群为 $I4/\text{mmm}$,每个晶胞有两个 $\text{R}(\text{Fe}, \text{T})_{12}$ 分子,共26个原子^[8]。稀土原子Sm占

* 辽宁省自然科学基金2013020105和沈阳市科技计划F13-316-1-39项目资助。

2014年5月7日收到初稿,2014年9月16日收到修改稿

本文联系人:孙乃坤

据 2a 晶位, Fe 和 Mo 原子可分布在三种 3d 晶位即 8i, 8j 和 8f 晶位上, Mo 原子优先占据 8i 晶位^[7]。

在化合物 $R(Fe, T)_{12}$ 中添加微量 H、C、N 间隙原子后, 磁性能明显改善^[9]; 用 V、B、Co、Mo 等元素部分替代 $R(Fe, T)_{12}N_x$ 中的 T 元素, 也可提高磁性能^[10]。对 $Sm(Fe, Mo)_{12}$ 间隙氮化物^[11]及氢化物^[9]的研究表明, 微量 N、H 元素占据晶格间隙位使 Fe-Fe 原子之间的交换作用增强, 并提高化合物居里温度。Mo 在 1:12 间隙氮化物中的作用具有两面性: 一方面, Mo 含量高时易降低 $R(Fe, T)N_x$ 的饱和磁化强度和居里温度; 另一方面, 用 Mo 替代 $R(Fe, T)N_x$ 中的 T 元素时可获得较高的矫顽力^[7, 12]。用 Mn 部分替代 Fe, 3d 次晶格中铁磁交换作用削弱和添加元素择优占位共同作用导致 $SmFe_{10.5}Mo_{1.5}$ 合金的居里温度降低^[13]。Y. B. Kim^[14]等研究了 NdFeTi 氮化物中 B 对 Ti 的替代引起的内禀磁性的变化。结果表明, B 的添加使氮化物的居里温度及饱和磁化强度分别提高了 20% 及 15%。本文用电弧熔炼法制备 $SmFe_{10}Mo_2$ 母合金锭, 并制得 $SmFe_{10}Mo_{1.5}B_{0.5}$ 合金, 然后用高能球磨方法制备 $SmFe_{10}Mo_{1.5}B_{0.5}$ 纳米合金粉末, 研究球磨时间对其相结构和磁性影响。

1 实验方法

实验用稀土元素 Sm 的纯度大于 99.99%, 金属 Fe、Mo 的纯度大于 99.5%。将其按相应的化学成分配比, 用真空感应炉或电弧感应炉在高纯氩气保护下熔炼 $SmFe_{10}Mo_2$ 母合金, 加入 FeB 合金(Fe: 80%, B: 20%)制备出 $SmFe_{10}Mo_{1.5}B_{0.5}$ 合金。由于稀土元素 Sm 的饱和蒸汽压较高, 在熔炼过程中多加 30%(质量分数)的 Sm。熔炼后的合金铸锭成分不均匀, 需经过一定时间的均匀化退火处理以形成所需的相结构和减少 α -Fe 的含量。将熔炼好的铸锭用钼片包裹, 在高纯氩气保护下在 950℃ 进行 7d 均匀化处理。将退火后的样品水冷后去除表面氧化皮, 以备实验使用。将熔炼好的母合金进行粗破碎, 然后在高纯氩气氛围的手套箱中与钢球封入球磨罐, 球料比为 20: 1。用 GN-2 型高能机球磨制备 $SmFe_{10}Mo_{1.5}B_{0.5}$ 合金粉末, 电压为 100 V, 转速控制在 600 r/min。

用 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪-XRD (工作电压为 50 kV, 工作电流为 300 mA, 采用 Cu/K ($\lambda=0.150456$ nm)) 和 S-3400N 型扫描电子显微镜 (SEM) 分别对样品的相组成及表面形貌进行表征。用 Lakeshore 7407 型及 VSM-220 型振动样品磁强计测量块体合金的居里温度和 $SmFe_{10}Mo_{1.5}B_{0.5}$ 粉末的

室温磁滞回线。

2 结果和讨论

2.1 相结构和形貌分析

图 1 给出了 $SmFe_{10}Mo_2$ 合金块体及不同球磨时间的 $SmFe_{10}Mo_{1.5}B_{0.5}$ 合金的 X 射线衍射图谱。母合金块体主相为 $ThMn_{12}$ 结构的 1:12 相, 随着 B 元素的添加合金的 1:12 相结构保持不变。但是居里温度测试表明, $SmFe_{10}Mo_{1.5}B_{0.5}$ 合金有两个相变点, 这归因于电弧熔炼法制备的块体合金成分不均匀。B 元素进入部分 $SmFe_{10}Mo_2$ 化合物晶格形成了 $Sm(Fe, Mo, B)_{12}$ 相, 与 $SmFe_{10}Mo_2$ 相共存。本课题组在前期研究中发现, 球磨对 Sm_2Co_{17} 合金的相组成有显著的影响^[16]。唐少龙等^[17]研究表明, 球磨导致 NdFe₁₁Ti 合金 1:12 相分解, 从而改善合金磁性能。为了研究球磨处理对 $SmFe_{10}Mo_{1.5}B_{0.5}$ 合金相结构及磁性的影响, 进行了不同时间的球磨实验。如图所示, 球磨 0.5 h 后 Mo 大量析出, 随着球磨时间进一步增加 α -Fe 析出增多, 主相由 $SmFe_{10}Mo_2$ 相改变为 Mo_2FeB_2 。球磨 2 h 后 α -Fe 大量析出并成为主相, 球磨 3 h 后相组成基本保持不变。同时, 由于球磨过程中晶粒尺寸减小, 内应力增加导致衍射峰明显宽化。用 scherrer 公式计算出球磨 0.5 h 样品的晶粒尺寸为 21.7 nm, 球磨 2 h

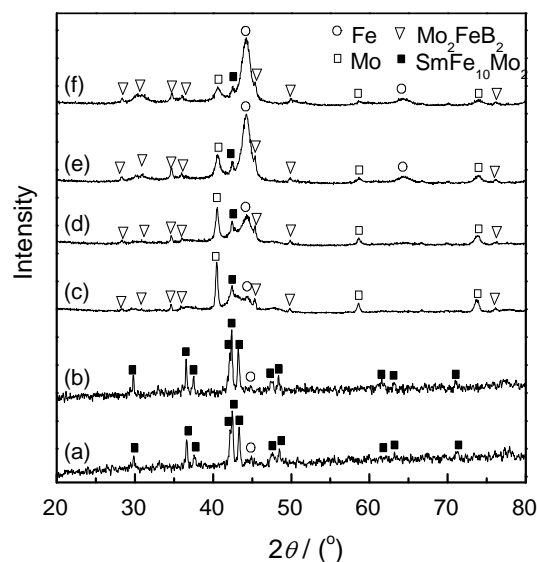


图 1 $SmFe_{10}Mo_2$ 块体、 $SmFe_{10}Mo_{1.5}B_{0.5}$ 块体、 $SmFe_{10}Mo_{1.5}B_{0.5}$ 球磨 0.5h、 $SmFe_{10}Mo_{1.5}B_{0.5}$ 球磨 1 h、 $SmFe_{10}Mo_{1.5}B_{0.5}$ 球磨 2 h 以及 $SmFe_{10}Mo_{1.5}B_{0.5}$ 球磨 3 h 合金粉末的 X 射线衍射图谱

Fig.1 X-ray-diffraction patterns of the $SmFe_{10}Mo_{1.5}B_{0.5}$ alloy powders milled for different periods of time (a) for the bulk of $SmFe_{10}Mo_2$, (b) for the bulk of $SmFe_{10}Mo_{1.5}B_{0.5}$, (c) for the powder milled for 0.5 h, (d) for the powder milled for 1 h, (e) for the powder milled for 2h, and (f) for the powder milled for 3 h

时下降为 7.4 nm。

图 2a、b 给出了 $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ 合金经球磨 0.5 h 和 2 h 后形成粉末的 SEM 形貌照片。可以看出, 样品的颗粒尺寸分布不均匀, 且形状不规则, 存在典型的团聚现象, T. Tao 等用球磨法制备的二氧化锡粉末也有类似的现象^[18]。球磨 2 h 后大颗粒团簇明显减少, 可以看到明显边界, 小颗粒增多。其中部分大颗粒可能是过细的粉末粘性增加引起多个颗粒团聚所致^[8]。球磨 0.5 h 和 2 h 的样品, 其颗粒尺寸分别为 1–5 μm 和 0.5–5 μm 。

2.2 居里温度和磁性

图 3 给出了 $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ 和 $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ 合金的热磁曲线, 其中曲线(a)、(b)在 0.01 T 磁场下测得, 曲线(c)在 0.05 T 磁场下测得。居里温度定义为热磁曲线上磁化强度对温度的一阶导数极小值所对应的温度。从图 3b、c 可见, $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ 块体合金中只有一个对应于 1:12 相的相变点, 而 $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ 块体及球磨 0.5 h 形成的纳米粉均有二个相变点, 对应于不同成分的 1:12 相。这个结果说明, 用电弧熔炼法制备的 B 掺杂块体合金成分不均匀。其中一个相变点温度与母合金块体的温度保持一致, 大约在 270°C, 证明合金中仍然存在 $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ 相; 另一个对应于 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo}, \text{B})_{12}$ 相的相变点温度大幅增加到 334°C,

说明 B 元素的掺杂可显著提高合金的居里温度。这个结果, 与 C. S. Kim^[19]等用 B 替代 Ti 使 $\text{NdFe}_{10.7}\text{TiB}_{0.3}$ 居里温度提高 17°C 的情况类似。R-T 化合物的居里温度主要取决于 T-T 之间的交换作用, 而 T-T 之间的铁磁交换作用又与原子间距有很大关系^[8]。B 元素替代部分 Mo 改变了 T-T 之间的原子间距, 使铁磁交换增强, 导致合金的居里温度升高。值得注意的是, 与母合金块体样品相比, 球磨 0.5 h 样品的两个转变的居里温度峰变弱, 且两个相变点居里温度分别从 272°C 和 334°C 下降到 250°C 和 315°C, 这主要是由于球磨引起的合金相组成的改变及颗粒尺寸的减小。X. C. Kou 等^[7]研究发现, $\text{SmFe}_{12-x}\text{Mo}_x$ 中 Fe 含量越多则 1:12 相的居里温度越高。由图 1 的 XRD 图谱可以看出, 球磨 0.5 h 样品中 Mo 大量析出并形成 Mo_2FeB_2 相, 导致 1:12 相中 Fe、Mo 成分配比改变, 居里温度发生变化。

图 4a 给出了 B 掺杂前后合金的退磁曲线。可以看出, B 元素的添加使合金饱和磁化强度降低, 矫顽力无明显提高。图 3 的热磁曲线表明, 引入 B 元素后合金中存在不同成分的 1:12 两相, 分别为 $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ 相和 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo}, \text{B})_{12}$ 相。B 元素的分布不均匀导致块体合金矫顽力提高不多, 饱和磁化强度下降。图 4b 给出了不同球磨时间样品的退磁曲线。可以看出, 球磨 0.5 h 后合金矫顽力由 0.03 T 显著提高到 0.2 T。磁体的矫顽力主要取决于晶体的微结构(尺寸、取向、边界缺陷)^[20], 样品经球磨处理后晶粒细化边界增多, 晶界对畴壁的钉扎作用增强, 使

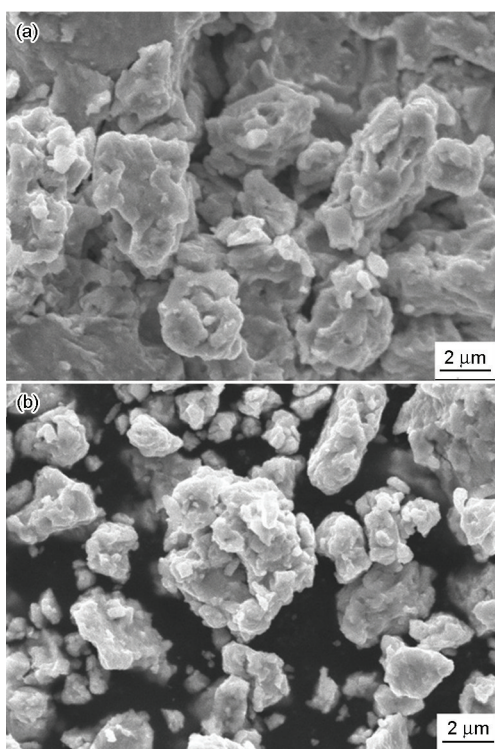


图 2 $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ 球磨 0.5 h 和 2 h 合金粉末的 SEM 图
Fig.2 SEM and electron energy spectrum of $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{17}$ alloy powders (a) for the powder milled for 0.5 h, and (b) for the powder milled for 2 h

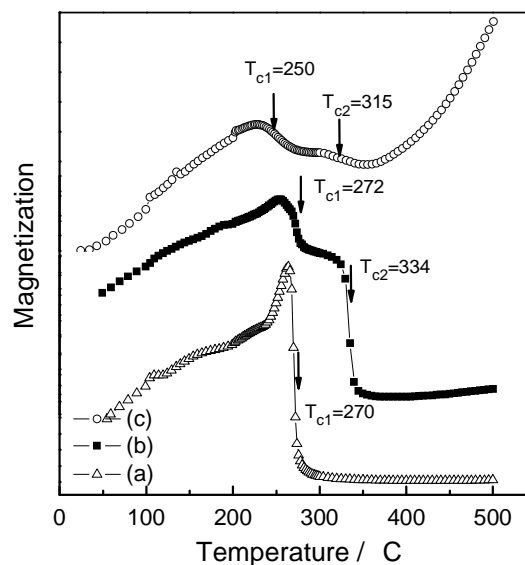


图 3 $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ 块体、 $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ 块体以及 $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ 球磨 0.5 h 粉末的热磁曲线

Fig.3 Thermomagnetic curves of $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ and $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ alloys (a) for $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ bulk, (b) for $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ bulk and (c) for $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ powder milled for 0.5 h

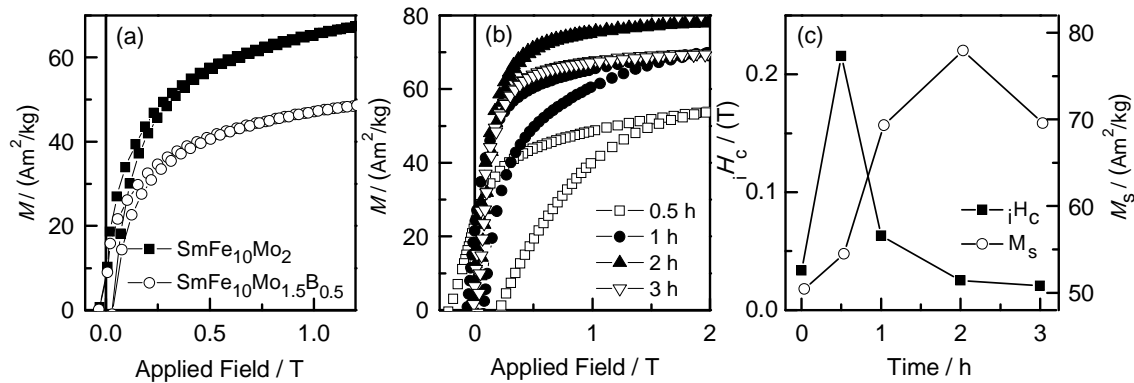


图4 B掺杂前后合金的退磁曲线、不同球磨时间 $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ 合金粉末的退磁曲线以及磁性与球磨时间的关系

Fig.4 Demagnetization curves of alloys before and after B-doping (a), Demagnetization curves of $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ alloys milled for different periods of time (b) and magnetic properties of $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ alloys milled for different periods of time (c)

矫顽力提高^[21]。随着球磨时间的增加合金1:12相逐渐减少, α -Fe软磁相大量析出, 同时晶粒细化。颗粒内晶格的严重畸变破坏了晶体的固有特性, 晶界对畴壁的钉扎作用减弱^[22], 导致纳米粉的矫顽力急剧减小, 饱和磁化强度逐渐增大。球磨2 h后 α -Fe的析出饱和, 饱和磁化强度达到最大值 $78 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 。继续增加球磨时间则大量Mo进入 Mo_2FeB_2 相, Mo衍射峰减弱, 合金粉末颗粒尺寸进一步减小, 容易发生团聚、氧化^[23], 使饱和磁化强度降低至 $70 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 。球磨0.5 h的合金粉末磁性能最佳: 饱和磁化强度 M_s 、内禀矫顽力 H_c 分别为: $55 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 0.2 T 。

3 结 论

1. 掺杂B的 $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ 合金保持 ThMn_{12} 型相结构, 居里温度从 270°C 显著提高到 334°C ; 合金成分不均匀导致样品热磁曲线上出现两个相变点, 并使合金饱和磁化强度降低。

2. $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ 合金经球磨处理后矫顽力及饱和磁化强度均明显增加, 且随着球磨时间的增加合金中有大量的Mo和 α -Fe析出, 主相明显减少, 形成非磁性 Mo_2FeB_2 相, 导致纳米合金粉末矫顽力急剧减小, 使饱和磁化强度呈现先增大后减小的趋势。

参 考 文 献

- 1 YANG Yingchang, Structural and magnetic properties of $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{12}$, Acta Metallurgica Sinica, **17**(3), 355(1981)
(杨应昌, $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{12}$ 的结构与磁性, 金属学报, **17**(3), 335 (1981))
- 2 V. T. Hien, J. M. Le Breton, N. T. Hien, L. T. Tai, N. P. Thuy, N. H. Duc, N. P. Duong, J. Teillet, Magnetic and Mössbauer studies of the $\text{DyFe}_{10}\text{Mo}$ compound, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **237**(1), 10(2001)
- 3 L. Wang, Q. G. Zhou, F. S. Li, W. H. Mao, Y. C. Yang, Mössbauer

study of $\text{RFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{C}_x$ compounds, Physica B: Condensed Matter, **328**(3-4), 363(2003)

- 4 SUN Guangai, CHEN Bo, WU Erdong, DU Honglin, SUN Kai, Structure and magnetic properties of $\text{DyFe}_{10}\text{Si}_2\text{N}_x$ compounds, Chinese Journal of Materials Research, **20**(3), 327(2006)
(孙光爱, 陈波, 吴二冬, 杜红林, 孙凯, $\text{DyFe}_{10}\text{Si}_2\text{N}_x$ 化合物的结构与磁性, 材料研究学报, **20**(3), 327(2006))
- 5 K. H. J. Buschow, New developments in hard magnetic materials, Reports on Progress in Physics, **54**(9), 1123(1991)
- 6 X. C. Kou, R. Grössinger, G. Wiesinger, J. P. Liu, F. R. de Boer, I. Kleinschroth, and H. Kronmüller, Intrinsic magnetic properties of $\text{RFe}_{10}\text{Mo}_2$ compounds ($\text{R}=\text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{or Tm}$), Physical Review B, **51**(13), 8254(1995)
- 7 X. C. Kou, E. H. C. P. Sinnecker, R. Grossinger, G. Wiesinger, T. Zhao, J. P. Liu, F. R. de Boer, Magnetocrystalline anisotropy of $\text{SmFe}_{12-x}\text{Mo}_x$ compounds with $x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ or 3.0 , Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **140**(2), 1025(1995)
- 8 ZHAO Xinguo, the Structure and magnetic properties of $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)_{17}\text{N}_8$ prepared by hydrogenation process, Shen Yang, Institute of metal research, Chinese Academy of Science, 1999
(赵新国, 氢处理法制备的 $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)_{17}\text{N}_8$ 永磁体的结构和磁性研究, 沈阳, 中国科学院金属研究所, 1999)
- 9 O. Isnard, M. Guillot, Investigation of the magnetic properties of $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ and $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$ in high magnetic field, Journal of Apply Physics, **85**(8), 4681(1991)
- 10 ZHANG Shengen, ZHANG Jiuxing, LI Er, ZHOU Meiling, The study of $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_x$ new rare-earth permanence, Journal of Beijing Polytechnic University, **23**(4), 23(1997)
(张深根, 张久兴, 李耳, 周美玲, $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_x$ 新型稀土永磁研究, 北京工业大学学报, **23**(4), 23(1997))
- 11 Y. C. Yang, Q. Pan, X. D. Zhao, M. H. Zhang, C. L. Yang, Y. Li, Structural and magnetic properties of $\text{RMo}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{N}_{1.5}$, Journal of Apply Physics, **74**(6), 4066(1993)
- 12 M. Endoh, K. Nakamura, H. Mikami, $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{Mo})\text{N}_x$ compound and magnets, IEEE Transactions on Magnetic, **28**(2), 2560(1992)
- 13 YANG Suping, LIN Pinghua, Structure and Magnetic properties of

- $\text{SmFe}_{10.5-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_{1.5}$ compounds, *Journal of Magnetic Materials and Devices*, **37**(05), 0018(2006)
(杨素萍, 林萍华, 金属间化合物 $\text{SmFe}_{10.5-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_{1.5}$ ($x=2.5\sim5.0$) 的结构与磁性, 磁性材料及器件, **37**(05), 0018(2006))
- 14 Y. B. Kim, H. T. Kim, C. S. Kim, T. K. Kim, Effects of B and Mo on the magnetic properties of NdFeTi -nitrides with ThMn_{12} -type structure, *IEEE Transactions on Magnetics*, **29**(6), 2848(1993)
 - 15 W. Liu, Q. Wang, X.K. Sun, X. G. Zhao, T. Zhao, Z. D. Zhang, Y.C. Chuang, Metastable Sm-Fe-N magnets prepared by mechanical alloying, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **131**(3), 41 (1994)
 - 16 SUN Naikun, DU Shengjie, Effect of Fe-doping and ball milling on the structure and magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ alloy, *Journal of Functional Materials (supplement I)*, **45**, 21001(2014)
(孙乃坤, 杜胜杰, Fe 掺杂及球磨处理对 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 合金相结构和磁性的影响, 功能材料(增刊I), **45**, 21001(2014))
 - 17 S. L. Tang, C. H. Wu, B. W. Wang, X. M. Jin, G. S. Li, B. Z. Ding, Y. C. Chuang, Nonequilibrium phase transformation of $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ compound during mechanical milling, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **188**(3), 387(1998)
 - 18 T. Tao, A. M. Glushenkov, H. P. Hu, Q. Y. Chen, Y. Chen, Ball milled SnO_2 : a modified vapor source for growing nanostructures, *Journal of Alloys and Compounds*, **504**(S1), 315(2010)
 - 19 C. S. Kim, Y. J. Lee, S. W. Lee, Y. B. Kim, C. S. Kim, Crystallographic and magnetic properties of $\text{NdFe}_{10.7}\text{TiM}_{0.3}$ ($M=\text{B, Ti}$), *Journal of Applied Physics*, **79**(8), 5516(1996)
 - 20 CHEN Wei, GAO Ruwei, ZHU Minggang, Dependence of the coercivity of $\text{Nd-Fe}(\text{Co, Ga, Nb})\text{-B}$ nanocomposite on the grain size, *Chinese Journal of Materials Research*, **17**(2), 151(2003)
(陈 伟, 高汝伟, 朱明刚, $\text{Nd-Fe}(\text{Co, Ga, Nb})\text{-B}$ 纳米复合材料矫顽力, 材料研究学报, **17**(2), 151(2003))
 - 21 LU Nianduan, SONG Xiaoyan, ZHANG Jiuxing, Preparation and characterization of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ nanocrystalline bulk, *Journal of Materials Engineering*, **0**(10), 200(2008)
(卢年端, 宋晓艳, 张久兴, 单相纳米晶 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 合金的制备与性能表征, 材料工程, **0**(10), 200(2008))
 - 22 PENG Yuandong, YI Jianhong, LI Yunqing, LI Liya, LUO Shudong, TANG Xinwen, Effect of the powder's features on the magnetic properties of sintered $\text{Sm}_2(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{17}$ alloys, *Powder Metallurgy Industry*, **11**(5), 13(2001)
(彭元东, 易建宏, 李云卿, 李丽娅, 罗述东, 唐新文, 粉末特性对烧结 $\text{Sm}_2(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{17}$ 合金磁性能的影响, 粉末冶金工业, **11**(5), 13(2001))
 - 23 CHANG Ying, ZHAO Jian, LI Xiaodong, WEI Zhiyong, Study on the anisotropic $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ Nanoflakes prepared by ball milling in magnetic field, *Journal of Functional Materials*, **22**(43), 3123(2012)
(常 颖, 赵 剑, 李晓东, 魏志勇, 磁场下球磨处理各向异性纳米级 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁粉的制备与分析, 功能材料, **22**(43), 3123(2012))